# Ueber
# Camphancarbinol

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät der

Universität Basel

von

**Jsidor Brin**

aus Basel.

Basel
Buchdruckerei S. Brin
1922.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

**Basel,** den 9. März 1922.

Prof. Dr. *H. Hassinger,* Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548211_0189

# Einleitung.

## Zweck der Arbeit.

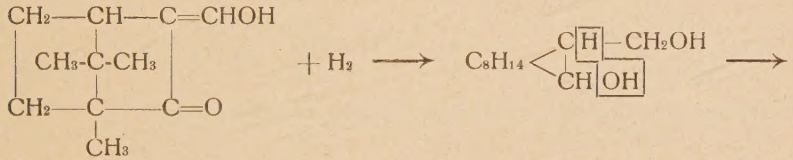
Für die Untersuchungen über Konstitution und optische Aktivität sind die primären Alkohole von grosser Wichtigkeit. Auf dem Wege über ein derartiges Carbinol gelingt es oft, zu Verbindungen zu kommen, die für optische Untersuchungen interessant und auf anderm Wege oft nur schwer zugänglich sind.

Die Aufgabe vorliegender Arbeit war nun, aus der Bornylencarbonsäure das entsprechende ungesättigte oder hydrierte Carbinol darzustellen. Dieser Alkohol sollte darauf in das Bromid umgewandelt werden, von welchem man hoffen durfte, dass es für Synthesen brauchbar sein würde.

# Theoretischer Teil.

Von den Höchster Farbwerken vorm. Meister Lucius u. Brüning[1]) wurde im Jahre 1900 die Darstellung des Camphancarbinols beschrieben. Wie im experimentellen Teil ausgeführt wird, stimmen jedoch dessen Eigenschaften mit denjenigen unseres Carbinols durchaus nicht überein.

Die Höchster Farbwerke gingen von Oxymethylencampher aus. Dieser Körper wurde mit Natrium und Alkohol reduziert zur Bildung von Camphylglycol:



Oxymethylencampher — Camphylglycol

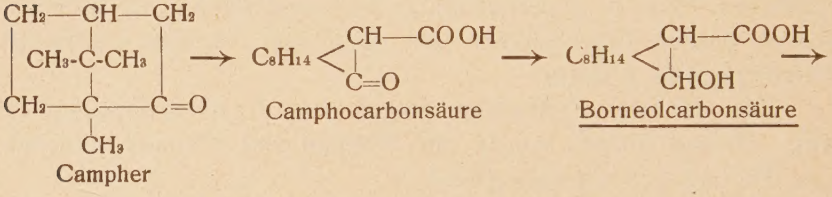
Bornylencarbinol — Camphancarbinol

Durch darauffolgende Wasserabspaltung gelangten sie zu dem gewünschten Alkohol.

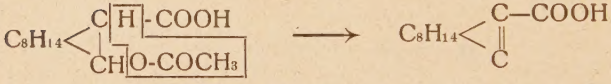
Die Ausbeuten dieser einzelnen Produkte sind schlecht. Bei der Darstellung des Oxymethylencamphers erhält man nur 45-55% der Theorie. Ferner wurden bei Versuchen, die im Laboratorium angestellt wurden, aus 20 gr. Oxymethylencampher nur 5 gr. Camphylglycol erhalten. Das Camphylglycol selbst tritt, wie die Höchster Farbwerke berichten, in 2 Isomeren auf, von welcher nur die cis-Form Wasser abspaltet und in Carbinol übergeht.

[1]) D.R.P. No. 127855 Höchster Farbwerke. Das Carbinol findet sich unter dem Namen „Camphylcarbinol" angegeben. Doch ist diese Bezeichnungsweise nicht richtig. Das Radikal „Camphyl" gehört zu Campher, besitzt also die Keto-Gruppe. „Camphan" hingegen stellt den gesättigten Kohlenwasserstoff dar, weshalb auch z. B. die Camphancarbonsäure von Bredt auch an Stelle der CO-Gruppe die $CH_2$-Gruppe trägt.

Durch die Arbeiten von Bredt im Jahre 1906 wurde die Bornylencarbonsäure ohne grosse Mühe zugänglich gemacht. Ausgehend von Campher, wurde als erstes Zwischenprodukt die Camphocarbonsäure dargestellt. Nun lässt sich die Ketogruppe durch keine Reduktionsmittel in den secundären Alkohol überführen ausser durch electrolytische Reduktion mit Kaliumamalgam. Die Säure wird auf diese Weise glatt zu Borneolcarbonsäure reduziert:



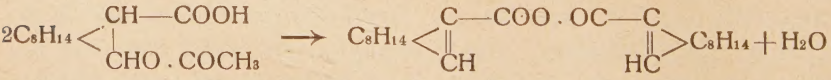

Campher



Acetylder. der Borneolcarbonsäure Bornylencarbonsäure

Die Borneolcarbonsäure wurde von Bredt mit Acetylchlorid acetyliert und durch die darauffolgende Vacuumdest. spaltete sich Essigsäure ab; er erhielt in guter Ausbeute die gewünschte Bornylencarbonsäure, zum kleineren Teil das Anhydrid dieser Säure.

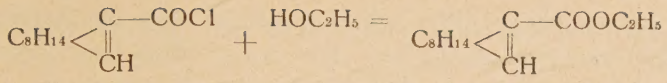
Die Acetylierung der Borneolcarbonsäure mit Acetylchlorid ging bei mir nicht, da die Flüssigkeit schwarz wurde und bei der Vacuumdest. fortwährend heftiges Stossen die Dest. unmöglich machte. Mit Essigsäureanhydrid hingegen ging die Veresterung sehr gut. Allein ich erhielt bei der Vacumdest. anstatt der ungesättigten Säure ausschliesslich deren Anhydrid:



Bornylencarbonsäure-Anhydrid

Ungefähr ein Drittel dieses Anhydrids wurde bei der Dest. von der abgespaltenen Essigsäure in die Vorlage mitgerissen, so dass dieser Teil wieder regeneriert werden konnte.

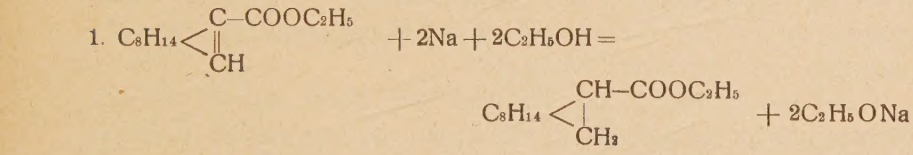
Die Darstellung des Camphancarbinols geschah über das Säurechlorid und den entsprechenden Phenol- oder Aethylester:

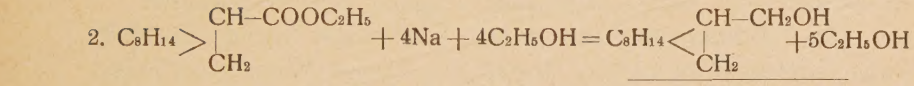


Bornylencarb.sreäthylester

Bredt stellte das Säurechlorid mittelst Phosphorpentachlorid dar; bequemer geschieht dies mit Thionylchlorid. Die Aethylester der ungesättigten wie der hydrierten Säure waren schon bekannt, sie sind flüssig. Neu dargestellt wurden die Phenolester der beiden Säuren, sie sind feste Körper, krist. Diese verschiedenen Ester sind wichtig wegen ihrer Reduktion zum Carbinol.

Die Ester wurden nach der Reduktions-Methode von Bouveault-Blanc mit Na und Alkohol reduziert.





Camphancarbinol

Es werden also im ganzen 6 Mol Na und Alkohol gebraucht. Die Gleichung 1. zeigt, dass zuerst bei der Reduktion die Doppelbindung hydriert wurde. Verjagt man nämlich nach der Reduktion das Carbinol durch Wasserdampfdest. aus dem Kolben und säuert man die wässerige Lösung an, so fällt nicht Bornylencarbonsäure, sondern die gesättigte Camphancarbonsäure aus, ein Beweis, dass zuerst der gesamte Ester hydriert wurde. Beim Wasserzusatz wird dann der nicht mehr zu Carbinol reduzierte Ester verseift und fällt deshalb beim Ansäuern als gesättigte Säure aus.

Die günstigsten Bedingungen für die Bouveault-Blanc'sche Methode wurden eingehend von P. Läuger[1]) untersucht. Er wies nach, dass die Reduktion abhängig ist vom Grade der Verseifbarkeit der Ester. Diese Erfahrung bestätigte sich auch hier. Da nun die Bornylen- und Camphancarb.-Säureester sehr leicht verseifbar sind, ist der Erfolg der Reduktion in erster Linie abhängig von der absoluten Trockenheit des Alkohols. Die Aus-

1) P. Läuger, Diss. Basel.

beute jedoch hängt nicht wie bei Läuger von der Schnelligkeit des Reduktionsprozesses ab. Ich erhielt dieselben guten Ausbeuten bei raschem wie auch bei mässigem Vorgehen.

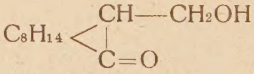
Vergleicht man die Smp. der beiden aus dem unges. und dem hydrierten Ester erhaltenen Carbinole, so zeigt sich volle Uebereinstimmung:

Carbinol, erhalten durch Red. der unges. Sre. Sm. 28—29°
" " " " hydr. Sre. Sm. 28—29°
Mischsmp. = 28°

Der Smp. des unges. Bornylencarbinols[1]) beträgt 67 — 68°. Der Unterschied der beiden Smp. ist aber ziemlich gross, was oft zwischen zwei durch eine Doppelbindung verschiedene Substanzen der Fall ist. So ist der Smp. der Bornylencarbsre. 112-113°, derjenige der hydrierten Säure 90°.

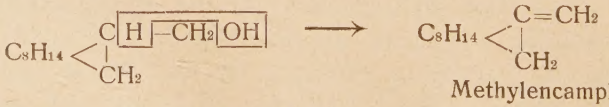
Bei der Reduktion der Bornylencarbonsäure sowohl als des Bornylencarbinols entsteht je ein neues asymmetrisches C-Atom; es können also hier verschiedene optische Isomere auftreten.

Das Carbinol selbst ist ein sehr beständiger Körper. Es bleibt gegen verschiedene stärkere Wasserabspaltungs-Mittel unverändert. Vergleicht man damit das Camphylcarbinol[2])



wo noch die Keto-Gruppe des Camphers herrscht, so sieht man sofort den Einfluss, den diese Gruppe auf die Beweglichkeit eines Wasserstoffs an einem C-Atom ausübt. Das Wasserstoffatom ist viel beweglicher und unter dem Einfluss wasserabspalt. Mittel wie $H_2SO_4$ und alkohol. Kali wird dem Körper sehr leicht Wasser entzogen, wobei er in Methylencampher übergeht.

Beim Camphancarbinol gelingt die Wasserabspaltung nur mit sirupöser Phosphorsäure, es entsteht dabei Methylencamphan.



Methylencamphan

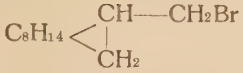
eine leichte, wasserklare Flüssigkeit.

---

[1]) Bredt, A. 366 S. 68
Die Höchster Farbwerke geben für ihr gesättigtes Carbinol Smp. = 64° an.

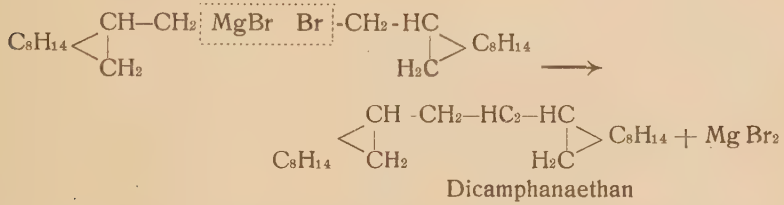
[2]) Vergl. H. Rupe, A. Ackermann, H. Takagi, Helv. Chim. acta 1918.

Die Ueberführung des Carbinols in Camphanbrommethan:



wurde mit $PBr_3$ nicht erreicht, da dies viel zu heftig reagierte. Dagegen gelang die Darstellung mit HBr in Eisessig.

Jedoch die Hoffnung, dass das Bromid leicht mit Magnesium Grignard-Reaktionen geben würde zur Darstellung von Alkoholen, erfüllte sich leider nicht. Es bildete sich teils Methylencamphan, zum grössten Teil aber, wie die Analyse zeigte, der dimolekulare Körper Dicamphanaethan:



Dicamphanaethan

Der Vorgang ist als eine Art Wurtz-Fittig'sche Reaktion aufzufassen. Da nur ein Teil des Bromids sich mit Magnesium verbindet, so spaltet sich infolge des Ueberschusses an Bromderivat $Mg\,Br_2$ ab, wobei Kohlenwasserstoff entsteht.

Bei der Bromwasserstoffabspaltung aus dem Bromderivat entsteht wieder Methylencamphan. Die Abspaltung geschieht am besten mit Anilin.

Methylencamphan lagert HBr an, wobei sich wieder das obige Derivat bildet. Den Beweis dafür lieferte die polarimetrische und refraktometrische Untersuchung der beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Bromide, die im experimentellen Teil enthalten ist.

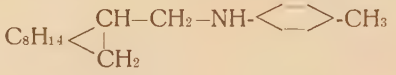
Um den Beweis noch auf chemischem Wege zu bringen, konnten zwei Wege eingeschlagen werden:

1. Die beiden Bromide sollten durch Ueberführung in das Carbinol oder einem bekannten Derivat davon (Acetylderivat) das gleiche Produkt geben. Dies wurde versucht durch Behandeln des Bromids mit feuchter Silberoxydpaste; es sollte dabei Camphancarbinol entstehen. Ferner durch Behandeln des Bromderivats mit Silberacetat zur Bildung der Acetylverb. des Carbinols.

Beide Versuche missglückten, da stets Bromwasserstoff abgespalten wurde und nur Methylenverb. entstand.

2. Das Bromid sollte durch Kondensation mit einer geeigneten Substanz in einen festen Körper überführbar sein, damit durch Smp und Mischsmp. der beiden Bromide ihre Identität festgestellt werden konnte.

Bei der Kondensation des Bromids mit Anilin erhielt ich, wenn auch in schlechter Ausbeute, das gewünschte Anilid. Jedoch war der Körper nicht fest zu erhalten. Dagegen gab die Kondensation mit para-Toluidin einen festen krist. Körper. Als HBr-bindendes Mittel diente p-Toluidin als Base selbst.



Camphanmethyl-p-toluidid

Beide Bromide lieferten den gleichen Körper, der Smp. und Mischsmp. waren übereinstimmend.

Damit ist bewiesen, dass Methylencamphan wirklich die ihm oben erteilte Constitutionsformel besitzt; denn wäre die Doppelbindung in den Camphankern verschoben (durch Wagner'sche Umlagerung und dergl.) so hätte aus ihm nicht dasselbe Bromid entstehen können, wie aus dem Carbinol.

# Experimenteller Teil.

## Camphocarbonsäure.

Für die Darstellung der Camphocarbonsäure als Ausgangsprodukt zur Gewinnung der Borneolcarbonsäure und Bornylencarbonsäure wandte Bredt[1]) die ältere Methode von Brühl an. Campher wird in absolutem Aether gelöst und mit Natriumband zusammengebracht, wobei Kohlendioxyd eingeleitet wird. Dabei entsteht aber in erheblicher Menge Borneol als Nebenprodukt. In unserem Laboratorium wird die Camphercarbonsäure ausschliesslich nach der verbesserten Methode von Brühl[2]) mittelst Natriumamid dargestellt, wobei gar keine Nebenprodukte entstehen, ausser der aus Kohlendioxyd und Ammoniak gebildeten Carbaminsäure. Wie Brühl schon bemerkt, hängt die Ausbeute wesentlich von der Feinheit des Natriumamids ab. Zu diesem Zweck werden 100 gr. Natriumamid in eine Kugelmühle mit 200 gr. trockenem diphenyldisulfidfreiem Benzol zusammengebracht und die Mühle während 3—4 Stunden in Rotation gehalten, nach welcher Zeit das Natriumamid als feines Pulver äusserst reaktionsfähig ist.

Als Weiterführung der Brühl'schen Methode sei noch folgendes bemerkt. Ein Teil des Natriumamids wird durch die Camphocarbonsäure, die sich gleich bei Beginn der Reaktion abzuscheiden beginnt, trotz dem starken Rühren mit einem metallischen Flügelrührer von der gallertartigen Masse eingeschlossen, sodass das Natriumamid nicht mehr vollständig mit Campher in Berührung kommt. Dadurch wird nicht der gesamte Campher in Natriumcampher und weiter zur Säure umgewandelt, so dass die Ausbeute dementsprechend geringer ist. Aus 150 gr. Campher werden nur 100—110 gr. Säure erhalten. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, wird wie folgt verfahren:

Sobald sich die Masse des Camphocarbonsauren Natriums nicht mehr zu vermehren scheint, werden nach und nach ca. 400 m³

[1]) Bredt A. 356. 1909.
[2]) Brühl B. 36. S. 1305.

absolutes Benzol durch den Kühler zugegeben, wobei zu achten ist, dass der Flügelrührer beständig stark rotiert. Zugleich wird das Wasserbad, worauf der Kolben montiert ist und das bisher ausser Tätigkeit war, angeheizt. Der Prozess dauert solange, bis der ausgeschiedene Körper mit dem Benzol eine Emulsion bildet, somit das frei gewordene Natriumamid mit noch vorhandenem Campher reagieren kann. Auf diese Weise wurden aus 150 gr. Campher 135—140 gr. Camphocarbonsäure erhalten oder 70—75% der Theorie.

## Borneolcarbonsäure.

Zur Reduktion der Camphocarbonsäure zur Borneolcarbonsäure nach der exakten Ausarbeitung von Bredt wurden je 50 gr. verarbeitet. Da die verfügbare Spannung von 12 Volt zu gering war, um ein so grosses Gefäss zu benutzen wie Bredt es zur Darstellung grösserer Mengen anwandte, wurde ein bedeutend kleineres Gefäss gebraucht. Die Bodenfläche betrug 2,25 $qm^2$, für welche 4,5 Ampère, also auch wie bei Bredt 2 Ampère pro $dm^2$ gebraucht wurden. Die 12 Volt-Spannung reichte gerade noch ohne Einschaltung eines Regulierwiderstandes für die Lieferung von 4-5 Ampère. Anfangs beträgt die Stromstärke infolge des Widerstandes der stark verd. Lösung der Kathodenflüssigkeit (75 gr. Pottasche in 750 $cm^3$ $H_2O$) nur ca. 3 Ampère. Nachdem sich aber in 3—4 Stunden hartes Kalium-Amalgam gebildet hat steigt die Ampèrezahl nach und nach bis auf 5 Ampère, da die Flüssigkeit infolge der Zersetzung des Kaliumamalgams stärker alkalisch geworden ist. Die Stromstärke kann darauf, durch Einschaltung eines kleinern Widerstandes reguliert werden.

Die zu reduzierende Camphocarbonsäure wird erst zu der Kathodenflüssigkeit zugegeben, wenn sich auf der ganzen Bodenfläche des Gefässes festes Kaliumamalgam gebildet hat; auch der Kohlensäure-Strom, der die Aufgabe hat, die beständig neu sich bildende Kalilauge zu binden, wird erst dann in schwachem Tempo eingeleitet, wenn die nötige Ampèrezahl erreicht ist.

Die Kühlung in der Tonzelle, welche eine Höhe von 18 cm hatte, geschah durch eine U-Röhre; in die Kathodenflüssigkeit wurde ein niedriger, aber breiter Schlangenkühler gestellt, sodass

innen und aussen die Temperatur sich nicht erhöhte und die automatische Füllung der Tonzelle über Nacht sowohl wegen dieser Kühlung als auch wegen der geringen Stromstärke sich als unnötig erwies und die Anodenflüssigkeit sich bis zum Morgen nur wenig verminderte. Da die gesamte Kathodenflüssigkeit nur ca. 7 cm über dem Amalgam stand, war auch ein Rührer unnötig. Innerhalb 18--24 Stunden wurde die Säure, wie das Ausbleiben der Enolreaktion mit $FeCl_3$ erwies, vollkommen reduziert.

Für die Reinigung des Quecksilbers genügt meistens verd. Salpetersäure.

Um das Quecksilber ganz rein zu erhalten, wurde es in eine Retorte mit tubulierter Vorlage gebracht und im Vacuum destilliert. Die Retorte ist gut in ein Sandbad eingebettet, welches während der ganzen Destillation geheizt wird. Jedoch dauert dieser Prozess über 6 Stunden und ist wegen der damit verbundenen Hitze sehr unangenehm. Am besten geschieht die Destillation in einer Hochvakuum-Anlage.

## Bornylencarbonsäure.

Die Acetylierung der Borneolcarbonsäure mit technischem oder im Laboratorium dargestelltem Acetylchlorid gelang nicht. Bei der Vacuum-Destillation zur Abspaltung der Essigsäure wurde die Flüssigkeit vollständig schwarz und schmierig, wahrscheinlich infolge von Spuren von Phosphoroxychlorid, und die Destillation wurde durch fortwährend heftiges Stossen verunmöglicht.

Dagegen ging die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid ohne Störung. 100 gr. Borneolcarbonsäure werden mit 200 gr. Essigsäureanhydrid während 24 Std. gekocht. Darauf wird der Ueberschuss von dem Anhydrid unter gewöhnlichem Druck abdestilliert, bis das Thermometer auf 138° steigt. Bei der Destillation ist ein sogenannter Wurstkolben unnötig, aber ein kleiner Wasserkühler wird eingeschaltet. Die Vacuum-Dest. wird im Luftbad ausgeführt. Zuerst dest. bei 130°—220° Luftbadtemp. die durch die Dest. abgespaltene Essigsäure über. Ist die Temp. auf 250° gestiegen, so wird die Vorlage gewechselt, der Kühler abgenommen und es destilliert bei 220—225° und 12 mm Druck das Bornylencarbonsaure-Anhydrid über als gelbe bis dunkelrote

Masse. Wenn das Absteigerohr vorher erwärmt wird, so erstarrt die Masse erst in der Vorlage. Dieses Anhydrid wird darauf mit alkoholischem Kali zu der entsprechenden Bornylencarbonsäure verseift. Die gesamte, während der Vacuum-Dest. abgespaltene Essigsäure wird gesammelt, da noch ca. $^1/_3$ der Menge des überdest. Bornylencarbonsäure-Anhydrids darin gelöst ist und durch die Dest. mitgerissen wurde.

Die Säure wurde nicht nach Bredt aus Aceton umkristallisiert, sondern bequemer aus Alkohol. Die rohe Säure wird zuerst in ziemlich conc. Sodalösung gelöst, die filtrierte Lösung angesäuert und der Niederschlag abgesaugt.

Die so gereinigte Säure wird in Alkohol gelöst und bei tropfenweise zugegebenem Wasser fällt sie in kleinen Kristallen aus, beim Stehenlassen erhält man grosse plattenförmige Kristalle. Der Schmelzpunkt ist bereits nach einmaligem Umkristallisieren 112°.

## Camphancarbonsäure.[1]

Die Hydrierung der Bornylencarbonsäure zu Camphancarbonsäure mit 2 und 4%igem Naamalgam geht nicht; die Säure bleibt vollkommen unverändert. Dagegen gelingt sie mit Hilfe von electrolytisch erzeugtem Amalgam und zwar mit denselben Apparaten und den gleichen Bedingungen wie bei der electrolytischen Reduktion der Camphocarbonsäure. 50 gr. rohe Bornylencarbonsäure werden in eine Lösung von 750 $cm^3$ Wasser und 75 gr. Pottasche aufgelöst. Die Stromstärke beträgt ebenfalls 2 Ampère pro $dm^2$. Die electrolytische Hydrierung dauert ca. 20 Std. für 50 gr. Bornylencarbonsäure. Darauf wird die Flüssigkeit vom Amalgam dekantiert, filtriert, angesäuert und die ausgeschiedene Säure abgesaugt. Die Säure wird aus verd. Alkohol oder verd.

[1]) Bredt (366 S. 60) stellte die hydrierte Säure dar durch Reduktion der ß-Bromhydrobornylencarb.-Säure mit electrolytisch dargestelltem Kal.-Amalgam.

Zu 5 gr. des Na-Salzes der ungesättigten Säure wurden 500 gr. electrolyt. gewonnenes Kalium-amalgam in kleinen Portionen in die Lösung eingetragen. Nach 2 -3 Tagen war die Reduktion beendet. Sm 90—917°.

Essigsäure umkristallisiert. Die Camphancarbonsäure fällt in dünnen, durchsichtigen Blättchen aus und zeigt nach 2 maligem Umkristallisieren den Smp.=90°.

Für die Darstellung des Camphancarbinols wird aber nicht Camphancarbonsäure, sondern aus Gründen, die später bei der Darstellung des Carbinols erwähnt werden, direkt Bornylencarbonsäure verwendet.

## Bornylencarbonsäurechlorid.[1]

In 100 gr. Bornylencarbonsäure fügt man zu dreien Malen 100 gr Thionylchlorid (2 Mol) hinzu, wobei eine heftige Salzsäure-Entwicklung eintritt. Die Reaktion ist stark endotherm.[2]) Man lässt über Nacht stehen und destilliert zuerst das überschüssige Thionylchlorid unter schwach vermindertem Druck ab, worauf das Säurechlorid bei 110° und 11 mm Druck übergeht. Die Ausbeute beträgt 100 gr = 91% der Theorie.

## Bornylencarbonsäureäthylester.

Zu 100 gr Säurechlorid werden 88 $cm^3$ absoluter Alkohol (3 Mol) zugegeben. Die Reaktion erfolgt nach Zugabe der Hälfte des Alkohols momentan unter starker Salzsäure-Entwicklung. Nachdem noch 3 Std. auf dem Wasserbad erwärmt wird, giesst man die Flüssigkeit in Wasser. Die ätherische Lösung wird mit sehr verd. Sodalösung zur Entfernung der letzten Reste von Chlorwasserstoff zwei mal geschüttelt, im Scheidetrichter getrennt und über Magnesiumsulfat stehen gelassen.

Der Ester geht unter 10 mm Druck bei 114°—115°[3]) über. Die Ausbeute beträgt 93 gr oder 88% der Theorie.

[1]) Bredt, (J. pr. 89 Seite 226) gibt den Sdp. 19 mm und 120° an.

[2]) M. Iselin Basel Diss. 1916.
Beim Chlorieren von Oxymethylencampher mit $SOCl^2$ beobachtete Iselin eine starke endotherme Reaktion. Er bestimmte die Reaktionswärme, indem er in einem Kölbchen mit Chlorcalcium-Aufsatz rasch Thionylchlorid eingoss und das Gefäss in ein Wasserbad-Calorimeter senkte. Die berechnete Wärmemenge ergab bei dieser Substanz: Reaktionswärme pro Gramm q = — 22,6 cal.
„ „ Mol X = — 3,1 cal.

[3]) Auwers: 16 mm 122°.

## Bornylencarbonsäurephenolester.

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C\text{-}COOC_6H_5\\ \|\\ CH\end{matrix}$$

Auf kürzestem Wege erhält man den Ester, wenn man auf das Säurechlorid direkt Phenol einwirken lässt ohne Lösungsmittel. Jedoch ist das Produkt auf diesem Wege nicht rein. Am besten arbeitet man in Benzollösung.

Auf einem Kolben, in welchem sich eine Lösung von 25 gr. Phenol in 50 $cm^3$ Natrium-trocknem Benzol befindet, steckt ein doppelt durchbohrter Kork- Durch die eine Bohrung führt ein Kühler mit Chlorcalcium-Verschluss, durch die andere ein Tropftrichter, in dem 50 gr. Bornylencarbonsrechlorid eingefüllt sind. Man lässt ungefähr die Hälfte des Chlorids zufliessen, wobei die Lösung sich erhitzt und zugleich eine starke Chlorwasserstoffentwicklung stattfindet. Es wird noch einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und darauf einige gr. feingepulvertes Soda hinzugefügt, um Reste von Salzsäure zu beseitigen. Bei der Vacuumdestillation wird zuerst das Benzol abgedampft; bei 80° geht noch der letzte Rest des Phenols weg, worauf bei 12 mm Druck und 179—180° der Phenolester übergeht, der in der Vorlage als weisse Masse sofort erstarrt.

Der Körper ist in Alkohol in der Kälte schwer löslich, in der Wärme löst er sich sofort; in Aether, Benzin etc. leicht löslich. Zur Umkristallisation wurde Alkohol benutzt. Nachdem man den Rohester in der Wärme in Alkohol gelöst hat, kristallisiert er beim Erkalten und Stehenlassen in prächtigen Kristallen mit wohlausgebildeten Flächen aus. Das Kristallsystem ist rhombisch mit Makropinakoid, Quer- und Vertikalprisma. Smp. = 63 -64°
0,1613 gr. Substanz ergaben 0,4704 gr. $CO_2$
0,1123 gr. $H_2O$

$C_{17}H_{20}O_2$ BER. C. 79,68; H 7,81%
Gef. C. 79,56; H 7,79%

## Camphancarbonsäurechlorid [1]

Wird genau auf die gleiche Weise dargestellt wie das *vorher* beschriebene Säurechlorid. Es geht unter 12 mm Druck bei 110° über. Die Ausbeute ist ebenfalls die gleiche.

(1 Bredt J. pr. 84 S. 785: Aus Säurechlorid u. $PCl_5$ Sdp. 114° bei 14 mm Druck.

## Camphancarbonsäureäthylester.

Ebenfalls auf die gleiche Weise dargestellt wie der ungesättigte Aethylester. Im Vacuum destilliert, geht der Ester unter 11 mm Druck bei 113° constant über. Ausbeute ebenfalls gleich.

## Camphancarbonsäurephenolester.

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH - COOC_6H_5\\ |\\ CH_2\end{cases}$$

Dieser Ester wird ebenfalls am besten in Benzollösung auf die gleiche Art dargestellt wie der ungesättigte Phenolester. Bei 13 mm Druck und 179° geht er über und erstarrt in der Vorlage zu einer weissen kristallinischen Masse. Im Gegensatz zum ungesättigten Ester ist er ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol. Daraus umkristallisiert, fällt er in schmalen, eckigen Säulen bis zu 4 cm Länge aus. Sm. = 41°

0,1375g Substanz ergaben 0,3980 gr. $CO_2$
0,1057 gr. $H_2O$

$C_{17}H_{22}O_2$. Ber. C=79,06; H=8,52%
Gef. C=78,96; H=8,60%

## Darstellung von Camphancarbinol.

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH=CH_2OH\\ |\\ CH_2\end{cases}$$

1. Aus dem Phenolester der Bornylencarbonsäure. Für die Reduktion sind auf 100 gr. Ester 65 gr. Natrium notwendig. In einem 3 Liter enthaltenden Dreihalskolben werden 100 gr. Bornylencarbonsäurephenolester in 400 $cm^3$ absolutem Alkohol aufgelöst. Es ist notwendig, dass der Alkohol wirklich absolut ist, da alle diese oben beschriebenen Ester leicht verseifbar sind. Durch den grossen mittleren Hals führt ein eiserner Flügelrührer. In die zweite Oeffnung geht ein möglichst langer Kugelkühler, während die andere mit einem Korkstopfen verschlossen ist und zum Hineinwerfen von Natriumstückchen in den Kolben dient.

Zuerst erhitzt man die alkoholische Lösung im Kolben, der sich auf einem Wasserbad befindet. Darauf wird die Flamme

abgedreht, der Rührer in Bewegung gebracht und einige Stückchen Natrium in den Kolben geworfen. Ist die erste heftige Reaktion vorüber, so setzt man das Eintragen von Natriumstücken fort. Nach Zugabe von ca. 25 gr Natrium gerät die Lösung in's Schäumen, das vom Phenolnatrium herrührt. Es ist deshalb sorgfältig darauf zu achten, dass die Flüssigkeit nicht zu stark schäumt, da sie sonst im Kolben durch den Kühler hinausgeschleudert werden kann, was namentlich wegen der vielen geschmolzenen Natriumkügelchen sehr unangenehm wäre.

Bei zu starkem Schäumen ist der Kolben vorsichtig mit Wasser zu kühlen, vor allem aber muss die Tourenzahl des Rührers verringert oder ganz aufgehoben werden. Gegen Ende wird die Lösung dickflüssig infolge der Bildung von Natriumalkohölat, weshalb man noch nach und nach Alkohol zufügt, bis das Natriummetall vollständig gelöst ist. Darauf setzt man bis zur klaren Lösung vorsichtig Wasser zu. Um das Carbinol von Anfang an möglichst rein zu bekommen, wird das ganze der Wasserdampfdestillation unterworfen. Zuerst wird Alkohol übergetrieben, bis eine Probe mit Wasser versetzt, sich ziemlich stark trübt, ein Zeichen, dass bereits Carbinol mitübergeht. Die Vorlage wird nun gewechselt, um das in grossen öligen Tropfen übergehende Camphancarbinol besonders aufzufangen. Das Destillat wird dreimal gut ausgeäthert und die ätherische Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Im Vacuum destilliert, geht das Carbinol ohne Vorlauf unter 11 mm Druck bei 117° constant über als ein sehr dickflüssiges farbloses Oel, in der Kälte in langen faserigen Nadeln erstarrend.

Der stark alkalische Rückstand im Kolben nach der Wasserdampfdestillation wird langsam mit roher Salzsäure versetzt. Es tritt ein starker Geruch nach Phenol auf, zugleich scheidet sich auf der Oberfläche eine Schicht gelblicher Nadeln aus. Die ganze Flüssigkeit wird ausgeäthert. Bei der Vacuumdestillation wird das Phenol zu 75—80% zurückgewonnen. Ist das Phenol abdestilliert, so steigt der Thermometerfaden plötzlich auf 153° bei 13 mm Druck[1]), wobei ein Körper übergeht, der in der Vorlage sofort erstarrt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure zeigt er den Sm. von 90° und ist, wie nicht anders zu erwarten, *Camphancarbonsäure*. Die Aus-

[1]) Bredt A. 366. S. 61

beute an diesem Nebenprodukt ist beträchtlich, sie beträgt 35 gr., also 60%. Man sieht daraus, dass der Ester, der nicht zum Alkohol reduziert war, quantitativ zu der entsprechenden gesättigten Säure reduziert und dann verseift wurde. Dieser leichten Verseifbarkeit sowohl beim Phenolester wie noch mehr beim Aethylester ist es auch zu verdanken, dass nicht die Gefahr besteht, dass unveränderter Ester bei der Wasserdampfdest. mit dem Carbinol übergeht. Denn durch Destillation sind die beiden Körper infolge ihrer sehr nahe beieinanderliegenden Siedepunkte nicht zu trennen und das Carbinol wäre erst nach dem Reinigen über Chlorcalcium oder Phtalester für Reaktionen zu gebrauchen. Die auf diese Weise gewonnene Camphancarbonsäure wird wieder verestert (und zwar als Aethylester, da dieser, wie man weiter unten sieht, bessere Ausbeuten gibt) und zum Carbinol reduziert, so dass im Endeffekt die Ausnutzung der Säure zum Carbinol ca. 90%, also eine sehr grosse ist.

---

2. Die Reduktion des *Camphancarbonsäurephenolesters* zum Carbinol geht auf genau die gleiche Weise vor sich. Die Ausbeute an Carbinol ist aber hier infolge Fehlens der Doppelbindung schon besser und beträgt 55—58%. Der nicht reduzierte Ester wird ebenfalls während der Wasserdampfdest. zu der Säure verseift.

---

3. Die Reduktion des *ungesättigten Aethylesters* gibt bessere Ausbeuten als die des ungesättigten Phenolesters. Sie beträgt 50—55%. Da die Darstellung dieses Esters weniger umständlich ist, so wurde immer aus der Bornylencarbonsäure der Aethylester dargestellt, dieser zu Carbinol reduziert, und die dabei erhaltene Camphancarbonsäure auf Aethylester und weiter wieder zu Carbinol verarbeitet.

---

4. *Der Camphancarbonsäureäthylester* ergab die besten Ausbeuten und zwar 65—70%. Bei der Reduktion dieses Esters tritt natürlich infolge Fehlens von Phenol kein Schäumen ein, trotzdem ist Vorsicht wegen zu starken Aufwallens der Flüssigkeit geboten. Die Ausbeute hängt nicht von der Schnelligkeit des ganzen Reduktionsprozesses ab, sondern von der absoluten

Trockenheit des Alkohols. Nach der Wasserdampfdestillation säuert man den Rückstand im Kolben mit Salzsäure an, wobei nur Camphancarbonsäure ausfällt, welche man direkt auf der Nutsche absaugt und trocknet.

Nach zweimaliger Vacuumdestillation ist das Rohcarbinol bereits analysenrein.

0,2250 gr. Substanz ergaben 0,6492 gr. $CO_2$
0,2395 gr. $H_2O$

$C_{11}H_{20}O$ Ber. C 78.57 H 11,90%
Gef. C 78,71 H 11,91%

## Eigenschaften des Camphancarbinols.

Das Carbinol geht bei 11 mm Druck und einer Temp. von 117—118° ohne Vorlauf constant über. Es kristallisiert in der Kälte zu einer weissen Masse, beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temp. wird es langsam wieder flüssig, da der Schmelzpunkt sehr niedrig ist; er beträgt nur 28°. Der Smp. des ungesättigten Bornylencarbinols[1]) beträgt 67—68°. Der Unterschied der beiden Smpe. ist also ziemlich gross, was oft zwischen zwei durch eine Doppelbindung verschiedenen Substanzen der Fall ist.

Das Carbinol ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig und hat einen eigentümlichen süsslichen Geruch. Das Carbinol, erhalten aus dem gesättigten Ester, ist mit dem aus dem *ungesättigten* Ester identisch. Der Mischschmelzpunkt zeigt keinen Unterschied, ebenso ist ihr Verhalten in chemischer Beziehung vollkommen gleich.

Die Höchster Farbwerke vormals Meister Lucius und Brüning[2]) stellten ebenfalls ein Carbinol von derselben Zusammensetzung, aber ganz anderen Eigenschaften dar.

| | mit Wasserdämpfen | Sm. |
|---|---|---|
| Carbinol, dargestellt aus Camphancarbonsäure | l. flüchtig | 28° |
| „ „ „ Oxymethylencampher | nicht „ | 62°-64° |

Weitere Eigenschaften sind in der Patentschrift nicht angegeben.

[1]) Bredt A. 366 S 68

[2]) Friedländer, Fortschritte der Teerfarb. fabr. Bd. VI S. 1271.

Das von uns dargestellte Carbinol, welches von dem der Höchster Farbwerke zweifellos verschieden ist, hat alle Eigenschaften eines primären Alkohols, gibt mit Leichtigkeit die verschiedensten Ester, ebenso eine Chlorcalciumverbindung, sodass die Richtigkeit der Konstitution nicht zu bezweifeln ist.

## Chlorcalciumverbindung des Camphancarbinols.

Bereits das Rohcarbinol ist genügend rein. Da es eine Verbindung mit Chlorcalcium eingeht, so reinigt man es am besten auf diese Weise für optische Untersuchungen, so dass die Phtalester-Methode wegfallen kann.

40 gr. Rohcarbinol verreibt man mit der gleichen Menge feingepulverten Chlorcalciums. In der Kälte tritt, wie es sonst gewöhnlich der Fall ist, keine Reaktion ein, erst beim Erwärmen auf dem Wasserbad wird die Masse nach 3—4 Minuten hart. Man lässt darauf im Exsiccator 24 Stunden stehen. Die Masse wird dann unter trockenem Benzol verrieben, abgesaugt, mit Benzol einigemale nachgewaschen und gut abgepresst. Der Körper wird mit wenig Wasser behandelt, bis er sich zersetzt hat. Das Carbinol sammelt sich an der Oberfläche als Oel an und wird nach dem Ausäthern der Vacumdest. unterworfen. Es gehen dann 46 gr. Carbinol bei 117° und 11 mm Druck ohne Vorlauf über. Die Ausbeute ist so gut, dass für chemische Reaktionen das zweimal destillierte Rohcarbinol genügend rein ist.

## Formylderivat des Camphancarbinols.

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH{-}CH_2{-}O{-}CHO\\ |\\ CH^2\end{cases}$$

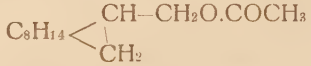
10 gr. Carbinol erhitzt man unter Rückfluss mit 15 gr. technischer 86%iger Ameisensäure während 2—3 Std. zum Sieden und giesst dann auf Eiswasser. Die Flüssigkeit wird ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Bicarbonat geschüttelt. Nach dem Trocknen wird der Aether abgedampft und bei 110°

und 11 mm Druck geht der Ester ohne Vorlauf über. Es ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch.

0,1725 gr. Substanz ergaben 0,4655 gr. $CO^2$
0,1372 gr. $H^2O$

$C_{12}H_{20}O_2$ Ber. C 73,46; H 10,20%
Gef. C 73,62; H 10,31%

## Acetylderivat des Camphancarbinols.

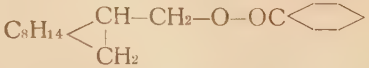


10 gr. Carbinol werden mit 6 gr. Essigsäureanhydrid während $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad und nachher noch einige Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Eingiessen in Wasser wird mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Der Aether wird mit sehr verdünnter Natronlauge geschüttelt, darauf über Magnesiumsulfat getrocknet und der Aether verjagt. Bei 120° und 11 mm Druck gehen 10,5 gr. eines farblosen dünnflüssigen Oeles von angenehmem Geruch über.

0,1834 gr. Substanz ergaben 0,4988 gr. $CO_2$
0,1721 gr. $H_2O$

$C_{13}H_{22}O_2$ Ber. C=74, 28%; H=10,47%
Gef. C=74, 19%; H=10,50%

## Benzoylderivat des Camphancarbinols.



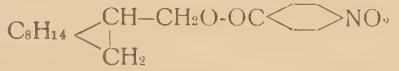
16,8 gr. Carbinol löst man in 11,8 gr. Pyridin, wozu man nach und nach 14 gr. Benzoylchlorid hinzufügt. Die Mischung erwärmt sich stark, weshalb man unter Eiskühlung arbeitet. Man erwärmt noch 2 Stunden auf dem Wasserbad unter häufigem Umrühren und giesst darauf in Eiswasser. Das gebildete Pyridinchlorhydrat löst sich und die Flüssigkeit wird ausgeäthert. Zur Entfernung des überschüssigen Pyridins wird die ätherische Lösung dreimal mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und darauf zur Neutralisation zweimal mit Sodalösung. Nach dem Trocknen

und Verjagen des Aethers wird der Rückstand im Vacuum abdestilliert. Bei 195° und 12 mm Druck geht der Ester über. Farbloses, dünnflüssiges Oel, geruchlos. Die Ausbeute beträgt 28 gr. oder 96 % der Theorie.

0,1527 gr. Substanz ergaben 0,4438 gr. $CO_2$
0,1214 gr. $H_2O$

$C_{18}H_{24}O_2$ Ber. C 79,41 H 8,82 %
Gef. C 79,29 H 8,89 %

## Para-Nitrobenzoylder. des Camphancarbinols.



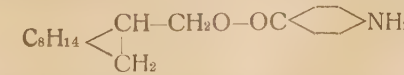
Die Darstellung dieses Esters geschieht auf ähnliche Weise wie oben beschrieben.

Zu 20 gr. Carbinol, in 14 gr. Pyridin gelöst, gibt man portionenweise 23 gr. para Nitrobenzoylchlorid unter Eiskühlung zu. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die feste Masse wird mit Wasser angerührt, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure und nachher mit Sodalösung gut durchgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers bleibt ein fester gelblichweisser Kristallkuchen zurück. Die Ausbeute beträgt 36,8 gr. oder 97 % der Theorie.

Der Körper ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, löst sich dagegen beim Erwärmen leicht. Die heisse alkoholische Lösung wird durch einen Heisswassertrichter filtriert. Beim Erkalten fällt der Ester in langen schönen weissen Nadeln aus. Smp. 99—100°.

0,2346 gr. Substanz ergaben 9,21 $cm^3$ N (20° 756 mm).
$C_{18}H_{23}O_4N$ Ber. N 4,41 %
Gef. N 4,44 %

## Para-Aminobenzoylder. des Camphancarbinols.



Sehr gut geht die Reduktion der $NO_2$-Gruppe zur $NH_2$-Gruppe mit Eisenpulver und 50%iger Essigsäure.

15 gr. Eisenpulver in einem kleinen Erlenmeyer-Kölbchen werden mit 3—4 $cm^3$ 50%iger Essigsäure angeteigt und auf dem Wasserbad bis zur Wasserstoffentwicklung erwärmt. Darauf wird der Para-Nitrobenzoylester langsam in kleinen Portionen zugegeben. Im ganzen werden 10 gr. Ester reduziert. Nach Eintragen einer kleinen Menge des Esters wird jedesmal ein wenig Essigsäure zugefügt, sodass die Masse nie zu flüssig wird. Falls die Wasserstoffentwicklung zu schwach wird, erwärmt man von Zeit zu Zeit auf dem Wasserbad. Nachdem sämtlicher Ester eingetragen ist, erwärmt man noch eine Stunde, wobei zu achten ist, dass die halbflüssige Masse nicht infolge zu starker Wasserstoffentwicklung überquillt. Das ganze wird dann mit ein wenig Wasser behandelt und vorsichtig mit Sodalösung neutralisiert, wobei ein weisser Niederschlag ausfällt. Dieser Niederschlag mit dem Eisenpulver wird scharf abgesaugt und im Trockenschrank auf 130° gut getrocknet, wobei die Farbe wegen des Eisenoxydes rostbraun erscheint. Der vollständig getrocknete Niederschlag wird im Soxleth während 2—3 Stunden mit absolutem Aether extrahiert und die ätherische Lösung über geglühte Pottasche stehen gelassen. Darauf wird in die Lösung trockenes salzsaures Gas bis zur Sättigung eingeleitet, wobei nach einiger Zeit ein weisser schuppiger Niederschlag von dem Chlorhydrat der Base ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt und auf Tonteller gestrichen.

Das salzsaure Salz wird bereits durch Wasser in freie Basè gespalten, sodass man es nicht aus salzsäurehaltigem Wasser umkristallisieren kann.

Das Salz wird in verdünnter Sodalösung verrieben, der Körper wird vorübergehend zäh, gleich darauf aber wieder fest. Die freie Base ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, am besten kristallisiert man es aus Alkohol um. Bei schnellem Zusatz von tropfenweise zugegebenem Wasser fällt die Base in kleinen, glänzenden Schuppen aus, beim Stehenlassen bildet es grosse Blättchen.

0,2507 gr. Substanz ergaben 10,85 $cm^3$ N (13° 748 mm)

$C_{18}H_{25}O_2N$ Ber. N 4,87 %

Gef. N 5,01 %

Die Ausbeute beträgt 13 gr. oder 77 % der Theorie.

## Versuche zur Abspaltung von Wasser aus dem Carbinol zu Methylencamphan.

Die Darstellung der obengenannten Ester zeigt, dass das Carbinol ein sehr beständiger Körper gegenüber organischen Säuren ist. Es war noch zu untersuchen, ob es sich gegen anorganische Säuren ebenfalls als beständig erwies oder ob es durch Abspaltung von Wasser in die Methylenverbindung übergeführt werden könnte. In der Tat ist der Körper gegen verschiedene starke Reaktionsmittel beständig. Die Wasserabspaltung geht nur schwierig vor sich.

1. *Versuch mit 75%iger Schwefelsäure.*

10 gr. Carbinol wurden mit 75%iger Schwefelsäure in einem Rundkölbchen mit Steigrohr während 2 Stunden zum Sieden erhitzt, darauf das Gemisch in Eiswasser gegossen und ausgeäthert. Bei der Vacuumdest. geht bei 117° und 11 mm Druck ohne jeglichen Vorlauf nur Carbinol über.

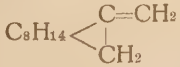
2. *Versuch mit Methylalkoholischem Kali.*

10 gr. Carbinol wurden mit 10 gr. Methylalkoholischem Kali im Verhältnis 2:1 eine Stunde am Rückfluss gekocht. Darauf giesst man in Wasser und macht mit verdünnter Schwefelsäure schwach sauer. Die ätherische Lösung wird mit Sodalösung durchgeschüttelt und der Aether nach dem Trocknen verjagt. Die Vacumdest. gibt wiederum ohne irgendwelchem Vorlauf nur Carbinol.

Also auch mit alkoholischem Kali erfolgt keine Wasserabspaltung. Ebenso blieben Versuche mit Chlorzink fruchtlos.

3. *Wasserabspaltung mit sirupöser Phophorsäure.*

Mit diesem Reagens gelang die Wasserentziehung hingegen in befriedigender Weise zu *Methylencamphan.*



Man erhitzt 30 gr. Carbinol mit 40 gr. sirupöser Phosphorsäure während 12 Stunden direkt zum Sieden. In der ersten Zeit färbt sich das Gemisch schwarzbraun, gegen Ende sind die beiden Schichten völlig klar. Das Gemisch giesst man in Wasser, wobei man schon am Geruch des ausfallenden Oeles erkennt, dass

eine Reaktion stattgefunden hat. Die Lösung wird nun ausgeäthert und mit Sodalösung gut durchgeschüttelt. Nach dem Vertreiben des Aethers wird der Rückstand im Claisenkölbchen im Vacuum destilliert. Um die entstandene Methylenverbindung von noch unverändertem Carbinol zu trennen, ist es zweckmässig, das verlängerte Ansatzrohr des Kölbchens mit Raschig-Ringen zu füllen. Bei der ersten Vacuumdest. geht die Methylenverbindung bei 11 mm Druck zwischen 60—70° über; bei 117° destillieren noch 3 gr. unverändertes Carbinol. Bei der zweiten Destillation geht der Körper bei 58° bis 62° unter 11 mm Druck über. Die Verbindung ist ein wasserklares dünnflüssiges Oel von starkem unangenehmem Geruch. Die Ausbeute an Methylenverbindung beträgt 20 gr. oder 76% der Theorie.

0,2016 gr. Substanz ergaben 0,6494 gr. $CO_2$
0,2179 gr. $H_2O$

$C_{11}H_{18}$ Ber. C=88,00%; H=12,00%
Gef. C=87,88% H=12,10%

## Versuch zur Darstellung des Camphanchlormethan.

Die Darstellung dieses Chlorids gelang nicht.

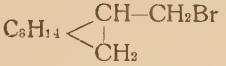
1. *Versuch mit gasförmiger Salzsäure.*

Leitet man in das Carbinol trockenes salzsaures Gas ein, so wird der Körper nicht angegriffen, sondern bleibt auch bei längerem Stehenlassen vollkommen unverändert.

2. *Versuch mit Thionylchlorid.*

Zu 15 gr. Carbinol lässt man unter Eiskühlung 15 gr. Thionylchlorid tropfen; die Reaktion ist zu Beginn sehr stark. Darauf wurde bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids unter schwach verminderetem Druck wurde der Rückstand im Vacuum destilliert. Bei 12 mm Druck geht von 80—120° ohne einheitlichen Siedepunkt eine wasserklare Flüssigkeit über, die zum Teil aus Methylenverbindung, zum Teil aus Carbinol besteht.

## Darstellung des Camphanbrommethan.



1. *Versuch mit Phosphortribromid.*

Auf diese Weise gelang die Bildung des Bromids nur in sehr schlechter Ausbeute.

Zu 100 gr. Carbinol werden tropfenweise 11,5 gr. $PBr_3$ (1,5 Mol) unter Eiskühlung zugegeben. Die Reaktion ist sehr stark. Man giesst darauf in Eiswasser und äthert aus. Bei der Vac. dest. steigt das Thermometer bei 12 mm Druck auf 108°, bei welcher Temp. 1,5 gr. einer schweren wasserklaren Flüssigkeit übergeht, die im Wasser untersank und sich nachher als das Bromid erwies. Nach diesem geht nichts mehr über und die Innentemp. sank beständig. Das Oelbad wird nun bis auf 210° geheizt, bei welcher Temp. plötzlich starke weisse Dämpfe von Bromwasserstoff auftreten. Bei 55—106° erhält man dann eine leichte farblose Flüssigkeit, ohne dass man daraus durch mehrfaches Fraktionieren irgend einen einheitlichen Körper gewinnen konnte. Ein Tropfen dieser Flüssigkeit, in Wasser gebracht, schwimmt auf der Oberfläche.

2. *Mit Bromwasserstoff in Eisessig.*

Nach dieser Methode erhält man gute Ausbeuten an dem gewünschten Bromderivate.

In einer Flasche, welche mit Gummiringen gut verschliessbar ist, werden 30 gr. Carbinol mit 80 $cm^3$ bromwasserstoffgesättigtem Eisessig zusammengebracht und dies während 30 Std. in einem Wasserbadofen direkt erwärmt. Nach dieser Zeit giesst man die Lösung in Wasser, wobei das Bromid als schweres Oel zu Boden sinkt. Die ätherische Lösung wird vorsichtig mit Bicarbonat neutralisiert und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers wird der Rückstand im Vacuum destilliert. Bei 105°—109° und 11 mm Druck geht eine farblose Flüssigkeit ohne jegliche Zersetzung über. Ausbeute gleich 34 gr. oder 83% der Theorie. Im Kolben bleibt noch eine schmutzig braunschwarze Flüssigkeit zurück.

0,1602 gr. Substanz gaben 0,1301 gr. AgBr

$C_{11}H_{12}Br$ Ber.Br 34,60%

Gef.Br 34,56%

## Abspaltung von HBr aus dem Bromid.

1. Mit Methylalkohol. Kali.

10 gr. Bromid werden mit 10 gr. methylalkol. Kali während 12 Std. gekocht. Es scheidet sich in ziemlich geringer Menge Kaliumbromid aus. Nach dem Eintragen in Wasser, wobei das Oel obenauf schwimmt, wird mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Bicarbonat geschüttelt. Bei der Vac. dest. erhält man 2 Fraktionen.

1. Fraktion: Von 60—100° bei 12 mm Druck schwimmt auf dem Wasser, ist aber nach der Beilstein'schen Probe noch stark bromhaltig. Zu diesem Zweck wird nochmals einige Std. mit alkohol. Kali gekocht. Zur vollständigen Entfernung des Broms destilliert man das Oel unter gewöhnlichem Druck über einige Stückchen Natrium, wobei die Flüssigkeit bei 173° constant übergeht. Sie ist identisch mit der Methylenverb., erhalten aus dem Carbinol durch Wasserabspaltung mit Phosphorsäure.

Die zweite Fraktion von 103°—109° bei 12 mm besteht aus unverändertem Bromid. Die Ausbeute an reiner Methylenverbindung ist schlecht, sie beträgt nur 35%.

2. Abspaltung von HBr mit Natrium in Alkohol gelöst. 1 Teil Natrium wird in 20 Teile Alkohol aufgelöst und darauf mit 10 gr Bromid 12 Std. gekocht. Auch hier scheidet sich NaBr nur in geringer Menge aus. Die Vac. dest. gibt ebenfalls in der Hauptsache neben Methylenverb. unverändertes Bromid.

3. Abspaltung mit Chinolin.

25 gr. Bromid werden in einem Kölbchen mit Steigrohr mit 20 gr. frisch dest. Chinolin bis zum gelinden Sieden eine halbe Stunde erhitzt. Sobald die klare Lösung zu sieden anfängt, wird die Lösung trübe und es beginnt sich in immer grösserem Masse bromwasserstoffsaures Chinolin abzuscheiden. Das Gemisch wird in Wasser gegossen, wobei sich das Chinolinsalz auflöst und auf der Oberfläche die gebildete Methylenverbindung sich abscheidet. Die ätherische Lösung wird mehrmals mit Salzsäure zwecks Bindung von überschüssigem Chinolin und nachher mit Soda gut durchgeschüttelt. Die Ausbeute auf diesem Wege ist viel besser. Sie beträgt 65—70% neben unverändertem Bromid. Trotzdem ist das Arbeiten mit Chinolin unangenehm, da sich damit beim Kochen leicht harzige Schmieren bilden, weshalb man im Maximum nur eine halbe Stunde erhitzen darf.

4. Abspaltung mit Anilin.

Mit Anilin sind die Ausbeuten ebenso gute, ausserdem bilden sich keine Harze. 10 gr. Bromid werden mit 8 gr. frisch dest. Anilin während 2—3 Stunden gekocht. Es scheidet sich bromwasserstoffsaures Anilin in weissen Kriställchen aus. Nach Eintragen in Wasser und Ausäthern wird mit Salzsäure und Soda geschüttelt. Die Vac. dest. gibt zu 65% Methylenverbindung, der Rest besteht wiederum aus unverändertem Bromid. Im Kölbchen bleibt noch ein kleiner Rückstand. Wird das Oelbad auf 215° erhitzt, so geht bei 11 mm Dr. und 190—193° ein gelbes dickflüssiges Oel über, das sich als sekundäre Base erwies. Mit Salzsäure gibt es sofort ein weisses festes Salz. Die Bildung dieser Base geschah dann später auf eine etwas andere Weise. Die Methylenverbindung ist ebenfalls ziemlich stark bromhaltig und muss deshalb über Na bei gewöhnl. Druck zur Reinigung destilliert werden.

## Versuch einer Anlagerung von Brom an die Doppelbindung.

Bringt man Bromdampf mit dem ungesättigten Körper in Berührung, so entstehen dicke weisse Nebel von Bromwasserstoff. Auch wenn der Körper in Chloroform gelöst ist, entwickelt sich sehr viel Bromwasserstoff, ein Zeichen, dass Wasserstoff durch Brom substituiert wird.

## Anlagerung von H Br zur Bildung des Bromids.

In einem Fläschchen mit eingeschliffenem Stopfen werden 15 gr. Methylenverb. in Eisessig gelöst. Es wird dann unter Eiskühlung gasförmiger Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, worauf man im Eisschrank 1 Tag stehen lässt. Darauf giesst man in Wasser, äthert aus und neutralisiert mit Soda. Bei der Vac. dest. gehen bei 12 mm Druck zwischen 105—108° 20,5 gr. Bromid oder 89% der Theorie über.

## Versuch zur Darstellung von Camphancarbinol aus dem Bromid.

8 gr. Bromid werden mit 5 gr. feuchter Silberoxydpaste eine Stunde gekocht. Darauf wurde ausgeäthert und im Vacuum dest. Es geht nur unverändertes Bromid über. Bei zu langem Kochen bildet sich ein Silberspiegel, ein Zeichen, dass das Silberoxyd oxydierend gewirkt hat.

## Versuch zur Darstellung der Acetylverbindung des Carbinols aus Bromid und Silberacetat.

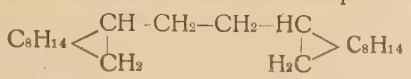
8 gr. Bromid werden mit 6 gr. Silberacetat in der Kälte behandelt und 12 Stunden stehen gelassen. Nach dem Ausäthern wurde im Vacuum dest., wobei Methylenverbindung neben unverändertem Bromid überging.

## Versuch zur Darstellung einer Magnesium-Verbindung.

Bildung von Dicamphanaethan.

5 gr. Bromid werden in 10 gr. absolutem Aether gelöst und 0,53 gr. (1 Mol) Magnesiumspäne zugefügt. Zur Aktivierung wurden 2 Tropfen Jodmethyl verwendet. Nachdem eine kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde, erfolgte eine lebhafte Reaktion, die eine Viertelstunde andauerte und in welcher Zeit sich die Lösung trübte. Nachdem die Reaktion nachgelassen hatte, wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird dann in Eiswasser gegossen, und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei eine ziemlich starke Zersetzung stattfindet. Im Kölbchen blieben noch 0,18 gr. unverändertes Magnesium zurück, genau ein Drittel, so dass also nur $^2/_3$ der theoretischen Menge verbraucht wurden. Die Flüssigkeit wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Soda neutralisiert und getrocknet. Bei der Vacuum dest. wurden bei 12 mm Dr. und 58—64° einige Tropfen Vorlauf erhalten. Ist das Oelbad auf 225° gestiegen, so geht bei 11 mm Dr. und 205—208° ein gelbes, schweres sehr dickflüssiges Oel über, das trotz langem Stehen

nicht fest wird. Da der Körper noch bromhaltig war, so wurde er über Natrium destilliert, wobei das Oel farblos und halogenfrei wurde. Es ist der dimolekulare Körper *Dicamphanaethan.*



Infolge des Ueberschusses von dem Bromid erfolgte eine Wurtz-Fittig'sche Reaktion, indem das Grignard-Salz sich mit dem Bromid unter Abspaltung von Magnesiumbromid zn dem dimolekularen Körper verband.

0,1733 gr. Subst. ergaben 0,5543 gr. $CO_2$
0.1942 gr. $H_2O$

$C_{22}H_{38}$ Ber. C=87,41%; H=12,58%
Gef. C=87,26%; H=12.54%

## Versuch zur Darstellung eines tertiären Alkohols.

Da die Magnesiumverbindung mit unverändertem Bromid eine dimolekulare Verbindung einging, war es von vornherein zu erwarten, dass die Bildung eines Alkohols an diesem Umstande scheitern würde.

Das Magnesium-Salz wurde auf die gleiche Weise wie oben beschrieben, dargestellt. Darauf wurden 2 gr. Aceton, über Chlorcalcium getrocknet, zugefügt. Es schied sich ein öliger Körper aus, der aber nach und nach fest wurde. Nach Beendigung des Zusatzes wurde wieder erwärmt, darauf in Eiswasser mit verd. Schwefelsäure gegossen, wobei eine lebhafte Reaktion stattfand, und ausgeäthert.

Wie beim Magnes.-Derivat kam in der Hauptsache bei 205-209° und 11 mm Dr. das gleiche schwere dickflüssige Oel, das, wie die Analyse zeigte, mit dem vorigen identisch ist.

---

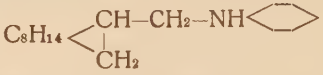
Es wurde weiter oben behauptet, dass das Bromid, erhalten durch Anlagerung von Bromwasserstoff an die Methylenverbindung, identisch sei mit demjenigen Bromid, welches durch Behandlung von Carbinol mit Bromwasserstoff in Eisessig gelöst erhalten wurde. Um dies zu beweisen, sollten diese beiden Verbindungen in einen am besten festen Körper übergeführt werden, um durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Kristallisation etc. diese Inden-

tität feststellen zu können. Da die Versuche, das Bromid in Carbinol mittels Silberoxydpaste oder in Acetat mit Hilfe von Silberacetat überzuführen, misslangen, wurde versucht, das Bromid mit Basen zu kondensieren.

Wie schon früher bemerkt, wurde das Anilid bereits beim Kochen von Bromid mit Anilin als Nebenprodukt erhalten, allerdings in sehr schlechter Ausbeute.

Um die Ausbeute zu verbessern, wurde nicht bis zum Sieden erhitzt.

## Camphanmethylanilin.



16 gr. (2 Mol) frisch destilliertes Anilin werden mit 20 gr. Bromid in einem Kölbchen mit Steigrohr erhitzt während einer Zeitdauer von 6—7 Std. Die Temperatur wird auf 140°—150° gehalten. Nach Verlauf dieser Zeit wird das Gemisch vorsichtig mit verd. Sodalösung behandelt, damit die sekundäre Base, welche eventuell wie Anilin ebenfalls durch die Reaktion gebildetes Bromwasserstoff gebunden hat, frei wird.

In der wässerigen Lösung befinden sich also freies Anilin neben gebildeter secundärer Base als Oel. Die Flüssigkeit wird nun ausgeäthert und die ätherische Lösung über geglühte Pottasche getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers destilliert man den Rückstand im Vacuum. Bei einer Oelbadtemperatur von 95° geht bei 65—80° und 11 mm Druck ein Gemisch von Anilin und Methylenverbindung über, welche sich während der Reaktion gebildet hat. Bis zur einer Oelbadtemperatur von 210° kommt nichts mehr. Bei dieser hohen Temp. destilliert bei 11 mm Druck und 190—193° das Anilid als schweres dickflüssiges Oel über, das trotz Stehenlassen nicht fest wird. Der Körper wird in wenig Aether aufgenommen und mit Salzsäure angesäuert, wobei das salzsaure Anilid als fester weisser Körper erhalten wird. Trotzdem aber das Anilid auf diese Weise gereinigt und nochmals im Vacuum destilliert wurde, blieb der Körper ölig. Die Ausbeute ist schlecht. Sie beträgt nur 10 gr. oder 48% der Theorie.

0,2045 gr. Substanz ergaben 10,51 $cm^3$ N (20°756 mm)

$C_{17}H_{25}N$ Ber. N=5,76%

Gef. N=5,82%

Die erste Fraktion, aus Anilin und Methylenverbindung bestehend, wird nochmals ausgeäthert und die ätherische Lösung solang mit Salzsäure geschüttelt, bis das Anilin herausgeschafft ist. Darauf wird mit Sodalösung neutralisiert und die ätherische Lösung getrocknet.

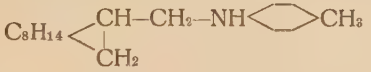
Bei der Vacuum dest. gingen bei 60° und 11 mm Druck 5 gr. Methylenverbindung über.

---

Da das Anilid nicht fest zu erhalten war, wurde die gleiche Darstellungsweise zur Darstellung des Toluidids angewandt, in der Hoffnung, dieses Derivat als festen Körper zu erhalten.

---

## Camphanmethylpara-Toluidid.



20 gr. Bromid und 18 gr. (2 Mol) umkristallisiertes para-Toluidin werden wie oben in einem Kölbchen während 7 Std. erhitzt, wobei das Oelbad eine const. Temp. von 150° zeigt. Die Weiterbehandlung geschieht gleich wie beim Anilid. Es wird zuerst mit verd. Sodalösung behandelt, ausgeäthert etc.

Bei der Vacuum dest. gehen bei einer Oelbadtemp. von 100° von 60—83° Innentemp. und 12 mm Druck Methylenverbindung und unverändertes Toluidin über, das in der Vorlage sofort zu einer Kristallmasse erstarrt.

Darauf steigt die Oelbadtemp. auf 235°, wobei eine Innentemp. von 212—215° und 11 mm Druck das para-Toluidid als gelbes zähes Oel übergeht. Beim Stehenlassen erstarrt es zu kleinen blätterförmigen Kriställchen.

Die Reinigung geschieht über das salzsaure Salz. Man nimmt das Rohprodukt in wenig Aether auf und gibt Salzsäure zu, wobei die secundäre Base als festes weisses Chlorhydrat ausfällt. Der Körper wird abgesaugt, mit wenig Aether nachgewaschen und darauf mit verd. Sodalösung zersetzt, wobei die Base als fester Körper frei wird. Das Toluidid ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, fällt aber aus Alkohol beim Zusatz von wenig Wasser in weissen, seidenglänzenden kleinen Nadeln

aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren zeigt der Körper den konstanten Schmelzpunkt 61—62°.

0,1867 gr. Substanz ergaben 9,19 cm³ N (16°741 mm).

$C_{18}H_{27}N$ Ber. N=5,44%

Gef. N=5,56%

Die Ausbeute ist ebenfalls schlecht und beträgt nur 11,3 gr. oder 51% der Theorie.

Da das Toluidid, wenn auch nur in schlechter Ausbeute, sich als ein fester Körper erwies, so wurde das Bromid, erhalten durch Anlagerung von HBr an Methylencamphan, ebenfalls in das oben beschriebene Toluidid verwandelt. Im Vacuum dest. ging der Körper bei derselben Temp. über, ebenfalls war der Sm. der gleiche und auch der Mischschmelzpunkt zeigte keinen Unterschied.

Dass die beiden Bromide identisch sind, zeigten besonders auch die refraktometrische und polarimetrische Bestimmung.

---

## Polarisation der beiden Bromide in Substanz.

| | Licht | Bromid aus | |
|---|---|---|---|
| | | Carbinol | Methylenverb. |
| Rohr= 1dm $d_4^{20}$=1,1948 | $[a]_D^{20}$ | 11,91 | 11,57 |

## Refraction der beiden Bromide.

| | | $M^D$ | $M^\beta$ | $M\gamma$ |
|---|---|---|---|---|
| Ber. | | 56,36 | 57,03 | 57,60 |
| Gef. Bromedans | Carb. | 56,60 | 57,31 | 57,81 |
| | Methylenverl. | 56,62 | 57,32 | 57,84 |

## Zusammenstellung der Resultate.

1. Die Bornylencarbonsäure wird unter denselben Bedingungen electrolytisch zu Camphancarbonsäure reduziert wie die Camphocarbonsäure zu Borneolcarbonsäure.

Folgende Verbindungen wurden neu dargestellt und beschrieben:

2. Bornylencarbonsäurephenolester.
3. Camphancarbonsäurephenolester.
4. Camphancarbinol, entsteht sowohl bei der Reduktion der ungesättigten wie der hydrierten Ester.
5. Camphancarbinol ist nicht identisch mit demjenigen der Höchster Farbwerke.
6. Formylester des Camphancarbinols.
7. Acetylester des Camphancarbinols.
8. Benzoylester des Camphancarbinols.
9. p-Nitrobenzoylester des Camphancarbinols.
10. p-Aminobenzoylester des Camphancarbinols.
11. Methylencamphan, erhalten durch Wasserabspaltung aus dem Carbinol.
12. Camphanbrommethan.
13. H Br-abspaltung aus Camphanbrommethan gibt Methylencamphan.
14. H Br-Anlagerung an Methylencamphan gibt wieder dasselbe Camphanbrommethan.
15. Den Beweis dafür liefert die optische Untersuchung der beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Bromide.
16. Den Beweis auf chemischem Wege gibt die Ueberführung der beiden Bromide in das Camphanmethyl-p-Toluidid.
17. Camphanmethylanilid.
18. Die Grignard'sche Reaktion des Camphanmethan-magnesiumbromid auf Ketone gelingt nicht, da Bildung von
19. Dicamphanaethan, ein dimolekularer Körper, entstanden durch die Magnesiumverbindung mit überschüssigem Camphanbrommethan.
20. Wegen der Bildung obiger Körper scheiterten deshalb die Versuche zur Darstellung tertiärer Alkohole aus Magnesiumverbindung und Keton.

# Vita.

Am 1. Juni 1896 wurde ich, Isidor Brin von Basel, in Lodz (Polen) geboren als Sohn des Salomon Brin, Buchdruckereibesitzer von Basel, und seiner Frau Mathilde, geb. Weiland.

Nach der Uebersiedlung meiner Familie von Lodz nach Basel in meinem 3. Lebensjahr besuchte ich von meinem siebenten Jahre an die hiesige Primarschule, das Untere Gymnasium und die Obere Realschule und erhielt im Oktober 1915 das Reifezeugnis. Meine Studien erfolgten ausschliesslich an der Universität Basel, zeitweilig vom militärischen Grenzdienst unterbrochen, so während des ganzen Winter-Semesters 1916/17.

Ich studierte zuerst in der anorg. Abteilung bei Herrn Prof, Dr. Fichter, darauf in der organischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Im Sommer 1918 bestand ich das erste, im Winter 1919 das zweite Vorexamen.

Im Februar 1920 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe die vorliegende Arbeit, die ich im Oktober 1921 abschliessen konnte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Fr. Fichter, H. Rupe, A. L. Bernoulli, P. Ruggli, A. Hagenbach, H. Zickendraht, C. Schmidt.

Es sei mir gestattet, allen meinen Lehrern, im besondern den Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter für die erhaltenen Anregungen und Förderungen meinen bleibenden Dank auszusprechen.

DRUCK DER
BUCHDRUCKEREI S. BRIN
BASEL